

2002/D-505

Abs

Synthetic cellulosic fibres modified with polymeric amine compounds

Patent number: EP0692559**Publication date:** 1996-01-17**Inventor:** HUBER BERND DR (DE); SCHRELL ANDREAS DR (DE)**Applicant:** HOECHST AG (DE)**Classification:**- **international:** D01F2/00; D01F2/04; D01F2/06; D01F2/10; D06P3/66- **european:** C08L71/02, D01F2/00, D01F2/02, D01F2/04, D01F2/06, D01F2/10, D06P5/22B**Application number:** EP19950109424 19950619**Priority number(s):** DE19944422864 19940630**Also published as:**

US5529585 (A1)



JP8109514 (A)



FI953196 (A)



DE4422864 (A1)



EP0692559 (B1)

[more >>](#)**Cited documents:**

EP0284010



CH448015



JP61258801

Abstract of EP0692559

Modified cellulose fibres (I) are obtd. from cellulose solns. (II) or viscose solns. (III) by adding a polymeric amine cpd. (IV) with a mol. wt. of more than 1000 contg. prim., sec. or tert. amine gps. in side chains, and then spinning from the soln. (II) or spinning by the viscose spinning method in the case of (III).

Also claimed are a process for dyeing or printing the modified fibre materials (I) with water-soluble textile dyes (pref. contg. fibre-reactive gps.) using a dyestuff soln. contg. no added electrolyte salt or alkali and yarn, woven fabric and knitted fabric made from (I).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 692 559 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
14.04.1999 Patentblatt 1999/15

(51) Int Cl. 6: D01F 2/00, D01F 2/04,
D01F 2/06, D01F 2/10,
D06P 3/66

(21) Anmeldenummer: 95109424.2

(22) Anmeldetag: 19.06.1995

(54) Mit polymeren Aminverbindungen modifizierte synthetische cellulose Fasern

Synthetic cellulosic fibres modified with polymeric amine compounds

Fibres synthétiques cellulosiques modifiées par des composés aminés polymères

(84) Benannte Vertragsstaaten:

- Huber, Bernd, Dr.
D-93309 Kelkheim (DE)

(30) Priorität: 30.06.1994 DE 4422864

- (56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 284 010 CH-A- 448 015

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.01.1996 Patentblatt 1996/03

- DATABASE WPI Section Ch, Week 8652 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A11, AN 86-343840 & JP-A-61 258 801 (NITTO BOSEKI KK), 17. November 1986
 - MELLIAND TEXTILBERICHTE, Nr. 6, Juni 1964 HEIDELBERG, BRD, Seiten 641-647, DR. U. EINSELLE 'Über die Aminierung von Cellulosefasern und deren physikalisches und chemisches Verhalten bei der Textilveredlung'

(73) Patentinhaber: DyStar Textilfarben GmbH & Co.
Deutschland KG
60318 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• Schrell, Andreas, Dr.
D-65929 Frankfurt am Main (DE)

EINSELE 'Über die Aminierung von Cellulosefasern und deren physikalisches und chemisches Verhalten bei der Textilveredlung'

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung beschreibt mit polymeren Aminverbindungen modifizierte Cellulosefasern mit verbessertem Anfärbeverhalten und erhöhten Faserfestigkeiten im trockenen und nassen Zustand.

[0002] In ihrem Färbeverhalten gleichen aus Lösung ersporene Cellulosefasern, im wesentlichen dem der Baumwollfasern. Beim derzeitigen Stand der Technik sind zum Färben cellulosischer Natur- oder Regeneratfasern alkalispendende Mittel sowie Elektrolyte notwendig, um befriedigende Fixierergebnisse mit Reaktivfarbstoffen zu erzielen. Gerade diese notwendigen Zusätze stellen jedoch nicht zu akzeptierende Umweltbelastungen dar. Für die Zukunft von zunehmender Bedeutung werden daher Synthesefasern, aufbauend auf Cellulose, sein, die salz- und alkalifrei färbbar sind. Eine Möglichkeit besteht darin, die Viskosefasern so zu modifizieren, daß sie in ihrem chemischen Verhalten tierischen Fasern, wie Wolle oder Seide, ähneln und unter neutralen Bedingungen mit anionischen Farbstoffen ohne weitere Salz- oder Alkalizusätze gefärbt werden können.

[0003] Modifizierungen von Viskose sind in der Literatur bereits beschrieben. Die DE-A-1 948 487 beispielsweise beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Viskosefasern mit geänderten Färbeigenschaften. Die Herstellung gestaltet sich aber äußerst aufwendig und unwirtschaftlich. Darüberhinaus kommen Polyaminamide zum Einsatz, die den nativen Charakter der Faser aufgrund eines überwiegend lipophilen Aufbaus der verwendeten Zusätze bedeutend stören. Dies kommt beispielsweise durch Verwendung von Dispersionsfarbstoffen beim späteren Färben zum Ausdruck.

[0004] Auch ist der Zusatz von Aminverbindungen zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften von Viskosefasern bekannt. Neben einer Vielzahl von mono- oder oligomeren Aminen werden auch polymere Verbindungen wie polyethoxylierte Amine oder Polyalkylenpolyamine beschrieben. Eine Zusammenfassung über Komponenten und ihre Wirkungen ist in K. Götze, Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren, Springer Verlag 1967, S. 635 ff. zu finden.

[0005] Auch die DE-A-1 469 062 beschreibt aminisierte Fasern. Bei den Zusätzen handelt es sich um Aminoethyl- und Diethylaminoethylcellulosen in hoher Konzentration, das Einfärben geschieht ausschließlich mit Säurefarbstoffen.

[0006] In EP-A-0 284 010, EP-A-0 359 188 und EP-A-0 546 476 werden verschiedene aminogruppenhaltige Verbindungen als Mittel zur Vorbehandlung der Oberfläche von Cellulosefasern enthaltenden Textilien vor dem Färbeprozess beschrieben. Der Nachteil solcher Verfahren besteht in einem zusätzlichen Verfahrensschritt und einem Vergilben des Gewebes.

[0007] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, modifizierte Viskosefasern zur Verfügung zu stellen, um Textilien aus solchen Fasern salz- und alkalifrei mit Reaktivfarbstoffen zu färben und die genannten Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden.

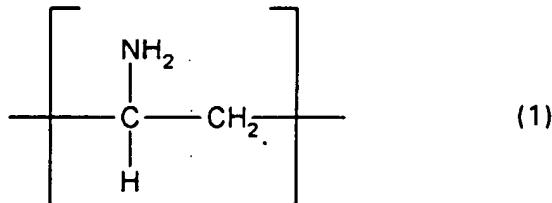
[0008] Es wurde gefunden, daß diese Aufgabe überraschenderweise durch Beimischen nachstehend genannter Modifikatoren zu einer Viskosespinnlösung oder einer Cellulolösung gelöst wird.

[0009] Die erfindungsgemäßen Fasern lassen sich mit Reaktivfarbstoffen ohne Zusätze von Alkali und Salzen färben. Auch eine Färbung mit Säurefarbstoffen ist leicht möglich.

[0010] Darüberhinaus weisen diese Fasern, wenn sie nach dem Viskoseverfahren ersponnen werden, im Vergleich zu herkömmlichen Viskosefasern höhere Reißfestigkeiten und Reißdehnungen sowohl im trockenen als auch im nasen Zustand auf.

[0011] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind modifizierte Cellulosefasern, hergestellt, indem man einer Cellulolösung einen Modifikator zusetzt und die Lösung verspinnt oder einer Viskolösung einen Modifikator zusetzt und nach dem Viskosespinnverfahren Fasern spinnt, dadurch gekennzeichnet, daß der Modifikator ein Polyvinylamin mit einer Molmasse von mehr als 50 000 ist und aus den monomeren Einheiten der Formel (1)

45



50

55

besteht.

[0012] Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten polymeren Aminverbindungen kann nach dem Fachmann allseits geläufigen Methoden erfolgen, beispielsweise analog zu den in US-PS 3 544 363 beschriebenen Polyiminen.

- [0013] Damit die Modifikatoren in den Fasern eingelagert verbleiben und nicht bei den nachfolgenden Fäll-, Streck- und Waschprozessen ausgewaschen werden, sind höhere Molekulargewichte und damit längere Molekülketten erforderlich. Für die Verbesserung der physikalischen Fasereigenschaften ist ein Verbleiben der Modifikatoren in den Fasern nicht erforderlich, aber eine Verbesserung der Anfärbeeigenschaften kann nur erreicht werden, wenn die Modifikatoren in den Fasern verbleiben.
- [0014] Die Menge des in die erfindungsgemäßen Cellulosefasern eingelagerten Modifikators beträgt zweckmäßigerverweise 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 3 Gew.-%, bezogen auf den Cellulosegehalt der Spinnmasse vor der Fällung und Verformung. Entscheidend für die Menge des einzusetzenden Modifikators ist insbesondere der Gehalt an seitengruppenständigen Aminogruppen.
- [0015] Werden die erfindungsgemäßen Fasern nach dem Viskosespinnverfahren hergestellt, so wird zunächst die Cellulose alkalisch aufgeschlossen (Alkalicellulose), dann mit Schwefelkohlenstoff umgesetzt, in Wasser oder verdünnter Lauge gelöst und dann dieser Viskolösung der Modifikator zugegeben. In einer alternativen Ausführungsform wird der Modifikator direkt der Alkalisierlauge zugesetzt und die modifizierte Alkalicellulose anschließend mit Schwefelkohlenstoff zum Xanthogenat umgesetzt. Durch den Zusatz des Modifizierungsmittels beim Alkalisieren wird die Reaktivität der Cellulose für die Xanthogenierung erhöht. Dies ermöglicht die Herstellung einer besser filtrierbaren Spinnlösung und eine Reduzierung des CS_2 - oder Lauge-Einsatzes. Die Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff geschieht zweckmäßigerverweise bei Temperaturen von 15 bis 30°C. Nach dem Lösen werden durch anschließendes Verspinnen in einem sauren Spinnbad die erfindungsgemäßen modifizierten Cellulosefasern erhalten.
- [0016] Werden die erfindungsgemäßen Fasern nach anderen üblichen, dem Fachmann geläufigen Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern aus Lösung heraus, wie beispielsweise dem Cuproverfahren, dem Lyocellverfahren und dem Verfahren über niedrig substituierte Celluloseether, hergestellt, so wird die Cellulose in einem geeigneten organischen Lösemittel gelöst, mit dem Modifikator versetzt und direkt aus der Lösung zu Fasern versponnen. Am günstigsten ist ein Zudosieren unmittelbar vor der Verspinnung, wobei die Einmischung und homogene Verteilung durch bekannte Mischsysteme mit Hilfe von statischen oder dynamischen Mischsystemen erfolgen kann. Das Zudosieren kann aber auch in einer beliebigen Vorstufe bei der Spinnmasseherstellung erfolgen.
- [0017] Der Vorteil des erfindungsgemäßen Modifikators liegt in der einfachen technischen Anwendung, da dieser als Substanz direkt oder als wäßrige Zubereitung mit einem Gehalt von über 50 %, gegebenenfalls auch mit Hilfe eines Emulgators, in die Spinnmasse oder die Alkalisierlauge eingearbeitet werden kann.
- [0018] Dadurch können einerseits hohe Einlagerungen realisiert und andererseits negative Auswirkungen auf physikalische Fasereigenschaften durch Verdünnungseffekte vermieden werden.
- [0019] Die erfindungsgemäßen Modifikatoren eignen sich insbesondere für den Einsatz bei Viskofasern, da sich neben dem Anfärbeverhalten auch die physikalischen Eigenschaften der Fasern verbessern. Nach der Zudosierung können die Spinnlösungen nach den bekannten Verfahren zur Faserherstellung weiterverarbeitet werden. Gravierende Änderungen der Verfahren sind nicht erforderlich. Beim Viskosespinnverfahren können die vom Einsatz von Modifikatoren bekannten Verfahrensänderungen, wie z.B. eine erhöhte Verstreckung, mit Erfolg angewandt werden.
- [0020] Die Filtrierbarkeit der Visko zeigt keine Verschlechterung im Vergleich mit zusatzfreien Proben, so daß im Verlauf des Spinnvorganges kein Verstopfen der Spinndüse zu beobachten ist. Wird der Modifikator bei der Alkalisierung zugesetzt, wird eine Verbesserung der Filtrierbarkeit beobachtet. Die Verformung der Visko wird nach üblichen und bekannten Methoden durchgeführt, wie z.B. mit Spinndüsen, einem nachfolgenden Fällbad, sowie gegebenenfalls weiteren Nachbehandlungsbädern.
- [0021] Die seitengruppenständigen Aminogruppen führen im Vergleich z.B. zu Polyalkylenpolyaminen mit der Aminogruppe in der Hauptkette zu einer höheren Farbstoffaufnahme, zu einer besseren Fixierung der Farbstoffmoleküle und zu besseren Echtheiten, wenn man eine gleiche Häufigkeit an Aminfunktionen in der polymeren Kette zugrunde legt.
- [0022] Die erfindungsgemäß hergestellten modifizierten Cellulosefasern können nach Verarbeitung zu Geweben und Gewirken mittels verschiedenster Verfahren, wie Auszieh-, Klotz- und modernen Druckverfahren, hierzu gehören auch Ink-Jet-Verfahren, ohne Einsatz von zusätzlichem Elektrolyt-Salz oder Alkali mit Reaktivfarbstoffen gefärbt werden.
- [0023] Die erfindungsgemäßen Fasern sind bezüglich Färben mit Reaktivfarbstoffen bedeutend affiner als herkömmliche Visko fasern, unterscheiden sich aber in den sonst gewünschten Eigenschaften, wie Griff, kaum gegenüber den herkömmlichen Visko fasern.
- [0024] Sowohl die nach dem Visko prozeß als auch die aus Lösung ersponnenen erfindungsgemäßen Fasern sind mit Reaktivfarbstoffen ohne zusätzliches Alkali und Salz sowie mit Säurefarbstoffen anfärbar. Die nach dem Visko prozeß ersponnenen erfindungsgemäßen Cellulosefasern zeichnen sich darüber hinaus durch verbesserte Trocken- und Naßfestigkeiten aus.
- [0025] Das textile modifizierte Fasermaterial, das für nachfolgende Färbeverfahren eingesetzt wird, kann in allen Verarbeitungszuständen, so als Garn, Flocke, Gestrick, Kammzug und Stückware (Gewebe) vorliegen.

- [0026] Die nach den beschriebenen Methoden erhaltenen Fasern können als Flocke gefärbt oder nach der Verarbeitung zu Flächengebildern als beispielsweise Gewebe, Gewirke oder Vliese mittels verschiedener Verfahren, wie Auszieh-, Klotz- oder Druckverfahren, direkt ohne Einsatz von Salz und Alkali gefärbt werden. Neben Substantiv- und Reaktivfarbstoffen können auch Säurefarbstoffe eingesetzt werden.
- 5 [0027] Das erfindungsgemäße Färben der modifizierten textilen Fasermaterialien erfolgt analog bekannten Färbe-
weisen und Druckverfahren zum Färben oder Bedrucken von Fasermaterialien mit wasserlöslichen Textilfarbstoffen
und unter Anwendung der hierfür bekanntermaßen eingesetzten Temperaturbereiche und üblichen Farbstoffmengen,
jedoch mit der Ausnahme, daß für die Färbebäder, Klotzflotten, Druckpasten oder Ink-Jet-Formulierungen ein Zusatz
von alkalisch wirkenden Verbindungen, wie sie üblicherweise zur Fixierung von faserreaktiven Farbstoffen benutzt
10 werden, nicht erforderlich ist und des weiteren auf übliche Zusätze an Elektrolytsalzen verzichtet werden kann.
- [0028] Als Färbeverfahren kommen beispielsweise die verschiedenen Ausziehverfahren, wie das Färben auf dem
Jigger und auf der Haspelkufe oder das Färben aus langer oder kurzer Flotte, das Färben in Jet-Färbemaschinen, das
Färben nach Klotz-Kaltverweilverfahren oder nach einem Klotz-Heißdampf-Fixierverfahren in Betracht. Als Druckver-
fahren kommen herkömmliche Drucktechniken einschließlich des Ink-Jet-Printings und des Transferdruckes in Be-
15 tracht.
- [0029] Die Farbstoffe, die zum Färben der modifizierten Cellulose genutzt werden, sind im allgemeinen anionischer Natur. Besonders geeignet sind die faserreaktiven Textilfarbstoffe, die mit Hydroxylgruppen, beispielsweise von Cel-
lulose, oder Amino- und Thiolgruppen, beispielsweise von Wolle und Seide, von synthetischen Polymeren, wie Poly-
amiden, oder auch den erfindungsgemäß aminierten Cellulosen, reagieren können und eine kovalente Bindung ein-
20 zugehen vermögen. Als faserreaktive Komponente an den Textilfarbstoffen seien besonders die Sulfatoethylsulfonyl-,
Vinylsulfonyl-, Chlortriazinyl- und Fluortriazinylgruppe sowie Kombinationen dieser Reaktivgruppen genannt.
- [0030] Als Reaktivfarbstoffe zum Färben oder Bedrucken von erfindungsgemäß modifizierten Cellulosefasern sind alle wasserlöslichen, vorzugsweise anionischen Farbstoffe, die bevorzugt eine oder mehrere Sulfo- und/oder Carboxy-
gruppen besitzen und die faserreaktive Gruppen enthalten, geeignet. Geeignete Farbstoffe können der Klasse der
25 Azo-Entwicklungsfarbstoffe, der Direktfarbstoffe, der Kupenfarbstoffe und der Säurefarbstoffe, der Kupferkomplex-,
Kobaltkomplex- und Chromkomplex-Azofarbstoffe, Kupfer- und Nickelphthalocyanin-Farbstoffe, Anthrachinon-, Kup-
ferformazan-, Azométhin-, Nitroaryl-, Dioxazin-, Triphendioxazin-, Phenazin- und Stilbenfarbstoffe angehören. Solche
Farbstoffe sind zahlreich in der Literatur beschrieben, beispielsweise in EP-A-0 513 656, und dem Fachmann allseits
geläufig.
- 30 [0031] Wenn nicht anders angegeben, sind die in den nachfolgenden Beispielen angeführten Teile Gewichtsteile.

Beispiel 1

- [0032] In 2800 Teile einer betriebsüblichen Spinnviskose mit einem Cellulosegehalt von 9 %, einem Alkaligehalt von
35 5,5 % und einer Viskosität von 40 Kugelfallsekunden bei 30°C werden 15,1 g einer wäßrigen Polyvinylaminzubereitung
mit einem Gehalt von ca. 12 Gew.-% Polyvinylamin mit einem K-Wert nach Fikentscher von 120 eingemischt.
[0033] Die Einsatzmenge, bezogen auf Cellulose, beträgt 0,7 %. Nach dem Entgasen wird die Spinnmasse nach
einem betriebsüblichen Viskosespinnverfahren in ein wäßriges Bad ersponnen, das Schwefelsäure, Natriumsulfat und
40 Zinksulfat enthält. Das erworbene Kabel wird in sauren Bädern verstreckt, geschnitten, gewaschen, präpariert und ge-
trocknet.

Beispiel 2

- [0034] Analog wie in Beispiel 1 wird eine Spinnmasse hergestellt und ausgesponnen. Dabei wird die Verstreckung
45 in den sauren Bädern um 10 % erhöht.

Vergleichsbeispiel

- [0035] Zum Vergleich wird eine Spinnmasse ohne Zusatz eines Modifikators unter den Bedingungen des Beispiels
50 1 zu Fasern ausgesponnen.

Fasereigenschaften:

[0036]

55

Meßgröße	Einheit	Bsp. 1	Bsp. 2	Vergleichsbsp.
Titer	dtex	1,44	1,33	1,45

(fortgesetzt)

5

Meßgröße	Einheit	Bsp. 1	Bsp. 2	Vergleichsbsp.
Festigkeit	cN/tex	27,3	30,1	24,5
Dehnung	%	19,5	19,0	19,2
Naßfestigkeit	cN/tex	14,1	15,2	12,1

Anfärbeeigenschaften:

10

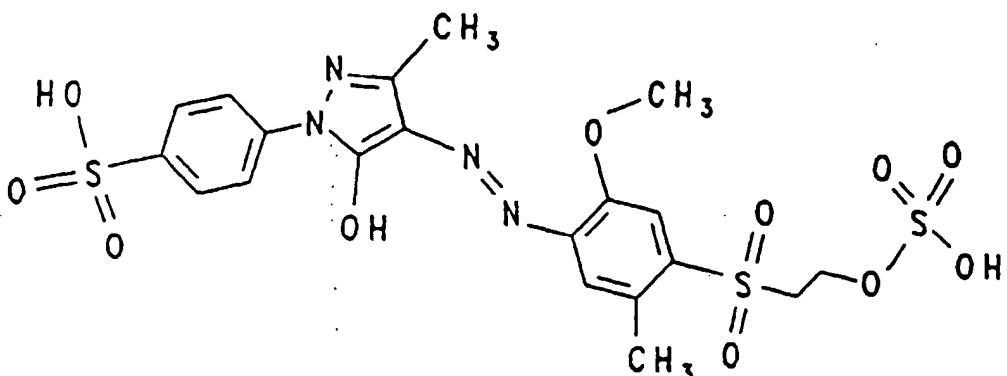
[0037] Die Faserflocken wurden unter folgenden Bedingungen gefärbt:

Färbung 1 (Reaktivfarbstoffe):

15

[0038] Die Fasern aus dem Vergleichsbeispiel wurden konventionell mit 2 % eines gelben Farbstoffes der Formel

20



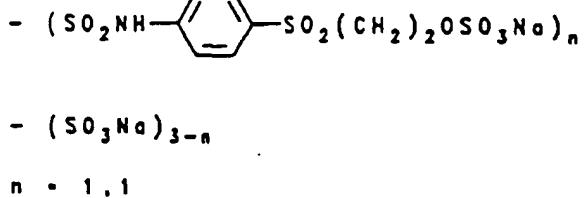
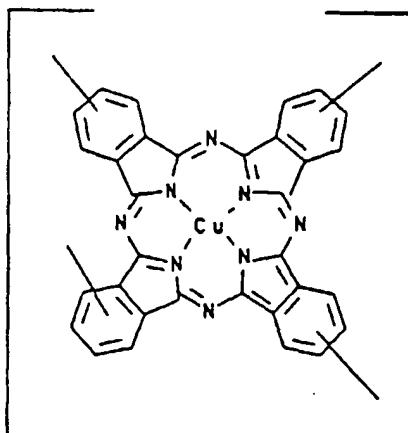
und 3 % eines aus DE-A-11 79 317 bekannten türkisblauen Farbstoffes der Formel

35

40

45

50



55

unter Zusatz von 1 g/l 40 %ige Natronlauge, 5 g/l Natriumcarbonat und 50 g/l Natriumsulfat bei einem Flottenverhältnis von 25:1 während 60 Minuten bei 60°C gefärbt.

Nach dem Färben waren die Fasern grün in einer mittleren Farbtiefe.

Färbung 2 (Reaktivfarbstoffe):

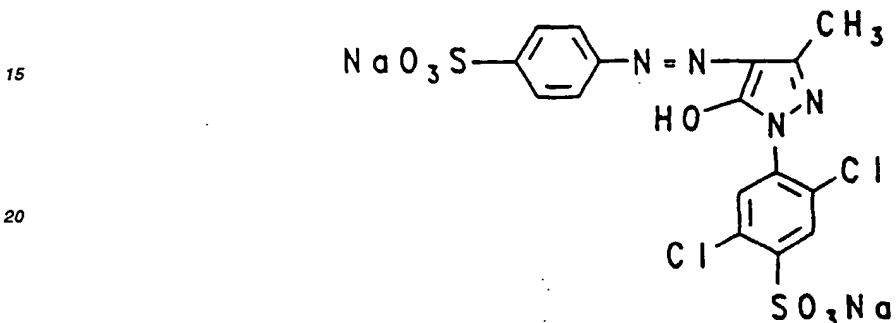
[0039] Nach dem gleichen Verfahren wurden die Fasern ohne Zusatz von Alkali und Salz gefärbt.

Nach dem Färben waren die Fasern aus Beispiel 1 und 2 grün, die Farbstärke war tiefer als bei Färbung 1.

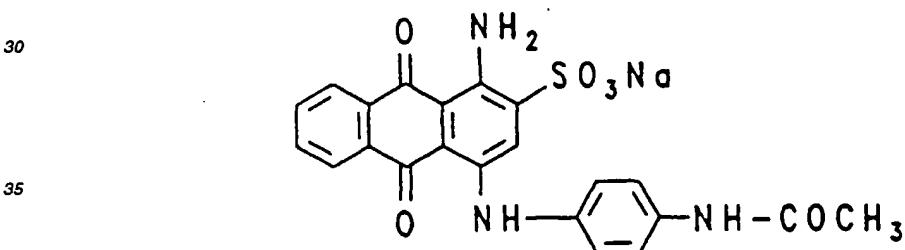
5 Die Fasern aus dem Vergleichsbeispiel wurden nicht angefärbt.

Färbung 3 (Säurefarbstoffe):

[0040] Die Fasern wurden bei einem Flottenverhältnis von 25:1 mit 1 % des gelben Farbstoffes C.I. Acid Yellow 17
10 (C.I. No. 18 965) der Formel



und 2 % des blauen Farbstoffes C.I. Acid Blue 40 (C.I. No. 62 125) der Formel



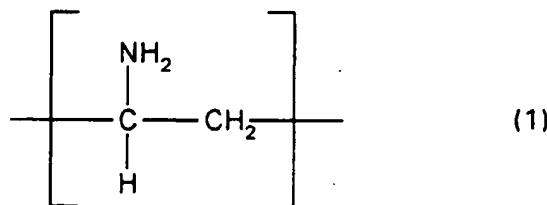
unter Zusatz von 2 % 60 %iger Essigsäure 60 Minuten bei 98°C gefärbt. Dabei färbten sich die Fasern aus den Beispielen 1 und 2 blau, die Fasern aus dem Vergleichsbeispiel blieben ungefärbt.

45

Patentansprüche

- Modifizierte Cellulosefasern, hergestellt, indem man einer Celluloseslösung einen Modifikator zusetzt und diese verspinnt oder einer Viskoselösung einen Modifikator zusetzt und nach dem Viskosespinnverfahren Fasern spinnt, dadurch gekennzeichnet, daß der Modifikator ein Polyvinylamin mit einer Molmasse von mehr als 50 000 aus den monomeren Einheiten der Formel (1)

55



10

ist.

- 15
2. Modifizierte Cellulosefasern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des in die Cellulosefasern eingelagerten Modifikators 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 3 Gew.-%, bezogen auf den Cellulosegehalt der eingesetzten Spinnmasse, ist.
 3. Modifizierte Cellulosefasern nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß besagte Cellulosefasern nach einem Viskosespinnverfahren ersponnen werden.

20

 4. Modifizierte Cellulosefasern nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß besagte Cellulosefasern nach dem Cuproverfahren oder dem Lyocellverfahren ersponnen werden.
 5. Verfahren zum Färben und Bedrucken von Fasermaterialien mit wasserlöslichen Textilfarbstoffen, bei welchem die Färbung mit einer Farbstofflösung, die frei von zusätzlichen Elektrolytsalzen und zusätzlichem Alkali ist, durchgeführt, dadurch gekennzeichnet, daß man als Fasermaterial ein nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4 modifiziertes Cellulosefasermaterial verwendet.
 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff eine faserreaktive Gruppe enthält.

30

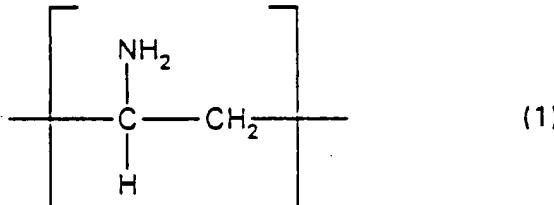
 7. Garn, Gewebe oder Gestrick aus modifizierten Cellulosefasern nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6.

Claims

35

1. Modified cellulose fiber produced by adding a modifier to a cellulose solution and spinning the latter or adding a modifier to a viscose solution and spinning fibers by the viscose spinning process, characterized in that the modifier is a polyvinylamine composed of the monomeric units of the formula (1)

40



50

and having a molar mass of more than 50,000.

2. The modified cellulose fiber of claim 1, characterized in that the amount of occluded modifier in the fiber is from 0.1 to 10% by weight, preferably from 0.3 to 3% by weight, based on the cellulose content of the spinning dope used.
3. The modified cellulose fiber of claim 1 or 2, spun by a viscose spinning process.

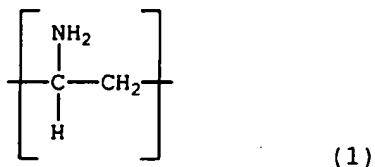
4. The modified cellulose fiber of at least one of claims 1 to 3, spun by the cupro process or by the lyocell process.
5. A process for dyeing and printing fiber materials with water-soluble textile dyes by dyeing with a dye solution which is free of additional electrolyte salts and additional alkali, characterized in that the fiber material used is a cellulose fiber material modified as claimed in at least one of claims 1 to 4.
6. The process of claim 5, characterized in that the dye contains a fiber-reactive group.
7. Yam, woven fabric or knitted fabric of modified cellulose fiber as claimed in one or more of claims 1 to 6.

10

Revendications

15. 1. Fibres de cellulose modifiées, préparées en ajoutant un modificateur à une solution de cellulose, puis en filant celle-ci, ou en ajoutant un modificateur à une solution de viscose, puis en filant des fibres suivant le procédé de filage de la viscose, caractérisées en ce que le modificateur est une polyvinylamine ayant une masse molaire supérieure à 50 000, formée d'unités monomères de formule (1)

20



25

2. Fibres de cellulose modifiées suivant la revendication 1, caractérisées en ce que la quantité du modificateur ajouté aux fibres de cellulose est de 0,1 à 10% en poids, de préférence de 0,3 à 3% en poids, sur la base de la teneur en cellulose de la matière à filer utilisée.
30. 3. Fibres de cellulose modifiées suivant la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce que lesdites fibres de cellulose sont filées par extrusion suivant un procédé de filage de la viscose.
35. 4. Fibres de cellulose modifiées suivant l'une au moins des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que lesdites fibres de cellulose sont filées suivant le procédé par extrusion cupro-ammoniacal ou suivant le procédé Lyocell.
40. 5. Procédé de coloration et d'impression de matériaux fibreux avec des colorants textiles solubles dans l'eau, dans lequel la coloration est réalisée avec une solution de colorant exempt de sels électrolytiques supplémentaires et d'alcalin supplémentaire, caractérisé en ce que le matériau fibreux utilisé est un matériau de fibre de cellulose modifiée suivant au moins l'une des revendications 1 à 4.
45. 6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le colorant contient un groupement réactif vis-à-vis de fibre.
7. Fil, tissu ou tricot formé de fibres de cellulose modifiées suivant une ou plusieurs des revendications 1 à 6.

50

55